

Moulding compound, use thereof and a method for producing an oxide-ceramic sintered body

Patent Number: US2004012127

Publication date: 2004-01-22

Inventor(s): BINDER JOACHIM [DE]; HAUSSELT JURGEN [DE]; RITZHAUPT-KLEISSL HANS-JOACHIM [DE]; HONNEF KIRSTEN [DE]; SIKHA RAY [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]

Applicant(s):

Requested Patent: DE10044605

Application Number: US20030363984 20030804

Priority Number (s): DE20001044605 20000908; WO2001EP08837 20010731

IPC Classification: A61C13/00; C04B35/01; C04B35/48; A61K6/027

EC Classification: C04B35/48B, C04B35/486, C04B35/634

Equivalents: EP1324962, JP2004508342T, WO0220425

Abstract

The invention proposes to produce a mixture that is shrink-resistant, or has a freely selectable degree of shrinkage, and can be used as a molding compound, and a method for producing a corresponding oxide-ceramic sintered body. The molding compound comprises an intermetallic compound and a wax. In the method for producing an oxide-ceramic sintered body, a green body is molded from a molding compound of this type, dewaxed and sintered in an oxidizing atmosphere to form a ceramic sintered body. The molding compound is suited for producing dentures and dental fillings.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

Nr 22



⑪ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑬ DE 100 44 605 A 1

⑭ Int. Cl. 7:
C 04 B 35/01
C 04 B 35/622
C 04 B 35/48
A 61 K 6/027

⑮ Anmelder:
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE

⑯ Erfinder:
Binder, Joachim, Dr., 76344
Eggenstein-Leopoldshafen, DE; Heußelt, Jürgen,
Prof. Dr., 76726 Germersheim, DE; Ritzhaupt-Kleissl,
Hans-Joachim, Dr., 69190 Walldorf, DE; Honnef,
Kirsten, 79110 Freiburg, DE; Ray, Sikha, Dr., 76131
Karlsruhe, DE; Hennige, Volker, Dr., 46282 Dorsten,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingerichteten Unterlagen entnommen
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑰ Formmasse, deren Verwendung und Verfahren zur Herstellung eines oxidkeramischen Sinterkörpers
⑱ Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine schrumpffrei oder mit einem frei wählbaren Schrumpf sinternde, als Formmasse einsetzbare Mischung und ein Verfahren zur Herstellung eines entsprechend sinternden oxidkeramischen Körpers vorzuschlagen. Die Formmasse besteht aus einer intermetallischen Verbindung und einem Wachs. Bei dem Verfahren zur Herstellung eines oxidkeramischen Sinterkörpers wird aus einer solchen Formmasse ein Grünkörper geformt, entwachst und unter oxidierender Atmosphäre zu einem keramischen Sinterkörper gesintert. Die Formmasse eignet sich zur Herstellung von Zahnersatz und Zahnfüllungen.

DE 100 44 605 A 1

DE 100 44 605 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Formmasse gemäß dem ersten Patentanspruch, deren Verwendung gemäß den Ansprüchen 7 und 8 und ein Verfahren zur Herstellung eines oxidkeramischen Sinterkörpers gemäß dem sechsten Patentanspruch.

[0002] Eine Mischung und ein Verfahren zur Herstellung von schrumpffreien Keramiken sind aus der DE 195 47 129 C1 bekannt. Die hier beschriebene Mischung besteht aus einer pulverförmigen Oxidkeramik, einer pulverförmigen intermetallischen Verbindung und einem siliciumorganischen Polymer. Aus dieser Mischung läßt sich ein Grünkörper formen, der in einer oxidierenden Atmosphäre schrumpffrei gesintert werden kann.

[0003] Aufgabe der Erfindung ist, die bekannte Mischung so abzuwandeln, daß sie sich besser als Formmasse, insbesondere als Niederdruck-Spritzgießmasse, einsetzen läßt. Außerdem soll ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines schrumpffreien Sinterkörpers und eine Verwendungsmöglichkeit für die Formmasse vorgeschlagen werden.

[0004] Die Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 beschriebene Formmasse und das in Anspruch 6 angegebene Verfahren gelöst. Die Ansprüche 7 und 8 betreffen die Verwendung der Formmasse. Die übrigen Ansprüche beschreiben bevorzugte Ausführungsformen der Formmasse.

[0005] Erfindungsgemäß wird das in der eingangs zitierten DE 195 47 129 C1 vorgeschlagene siliciumorganische Polymer ganz oder teilweise durch ein Wachs, vorzugsweise ein Paraffin, ersetzt. Dabei kann zwar, wie bei der bekannten Mischung, eine Oxidkeramik als dritte Komponente neben der intermetallischen Verbindung und dem Wachs vorhanden sein; oxidkeramische Sinterkörper lassen sich jedoch auch ausgängig von der intermetallischen Verbindung allein mit dem Wachs herstellen.

[0006] Die Definition von Wachsen findet sich in der Compact Disc: Römpf Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag 1995. Grundsätzlich eignen sich alle unter diese Definition fallenden und hier aufgezählten Wäxte zur Herstellung der Formmasse; besonders geeignet sind jedoch Paraffine.

[0007] Soll die Formmasse zu einer Oxidkeramik mit hoher Festigkeit gesintert werden, ist eine hohe Sinterdichte, vorzugsweise eine Dichte von mehr als 95% der theoretisch erreichbaren Dichte, erforderlich. Hierfür müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

(i) Hoher Füllstoffgehalt in der Formmasse.

[0008] Dies wird erreicht durch eine Oberflächenmodifikation der intermetallischen Phase, insbesondere durch eine Umhüllung mit einem Silan.

(ii) Hohe Sinterdichte.

[0009] Eine hohe Sinterdichte kann durch Zugabe von Sinterhilfsmitteln, z. B. anorganische Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie Li_2O erreicht werden.

[0010] Die Zusammensetzung der Formmasse, d. h. die Anteile an intermetallischer Phase, Wachs und ggf. der Oxidkeramik werden gemäß der eingangs zitierten DE 195 47 129 C1 so gewählt, daß der Sinterzurümpf des in einer oxidierenden Atmosphäre zu einer Oxidkeramik gesinterten Körpers entweder minimiert oder auf einen vorgegebenen Wert eingestellt werden kann. Sofern lassen sich aus der Formmasse schrumpffreie Sinterkörper oder solche mit einer vorgewählten Schrumpf herstellen.

[0011] Die Formmasse weist gegenüber der aus der ein-

gangs zitierten DE 195 47 129 C1 den wesentlichen Vorteil auf, daß Wachs, insbesondere Paraffin, erheblich billiger sind als siliciumorganische Polymere. Daneben ergeben sich weitere vorteilhafte Eigenschaften:

- 5 - die Möglichkeit, auf die Oxidkeramik ganz zu verzichten,
- eine verbesserte Handhabbarkeit,
- eine niedrigere Verarbeitungstemperatur (von Raumtemperatur bis ca. 80°C),
- hoher Füllgrad an intermetallischer Phase,
- Lösungsmittelfrei gieß- oder spritzbar,
- in einem Abdrukverfahren einsetzbar zur Herstellung detailgenauer Replikate.

[0012] Mit der Formmasse lassen sich somit durch Spritzgießen, insbesondere durch Niederdruck-Spritzgießen oder Heißgießen, durch plastische Abformung oder durch Replikations-, Wachsabdruck- oder andere bekannte Modellierungsverfahren Grünkörper besonders hoher Qualität herstellen, die durch die bekannte Mischung und das bekannte Verfahren nicht erhältlich sind.

[0013] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird nach der Herstellung des Grünkörpers etwa bei Temperaturen von 25 40°C bis 200°C das Wachs aufgeschmolzen, wobei das ausfließende flüssige Wachs aufgefangen und bei Bedarf erneut eingesetzt werden kann. Durch den hohen Füllstoffgehalt, der z. B. durch die Silanisierung der intermetallischen Phase erreicht werden kann, ergibt sich eine besonders enge Verzahnung der Pulverpartikel miteinander, die bewirkt, daß der entwachsene Grünkörper formgetreu erhalten bleibt.

[0014] Nach dem Entwachsungsprozeß werden die Grünköringe in einer oxidierenden (sauerstoffhaltigen) Atmosphäre in an sich bekannter Weise schrumpffrei zu Oxidkeramik-

35 Körpern gesintert. Die maximalen Sintertemperaturen bei

35 der Aufheizung in der oxidierenden Atmosphäre können dabei zwischen 1000°C und 1650°C liegen.

[0015] Wegen der hohen Füllstoff, die mit der Formmasse und dem Verfahren erreichbar sind, eignet sich die 40 Formmasse insbesondere zum Einsatz im Dentalbereich, d. h. für feststehenden Zahnersatz und keramische Zahnfüllungen.

[0016] Die Erfindung wird im folgenden anhand von zwei 45 Ausführungsbeispielen näher erläutert. In beiden Fällen werden keramische Bauteile erarbeitet, deren Dimension sich praktisch nicht vom Grünkörper unterscheidet und die somit schrumpffrei sintern.

Beispiel 1

[0017] 75,42 g Zirconiumsilicid werden 2 Stunden lang in 50 Ethanol attruiert. Anschließend werden 74,58 g tetragonal stabilisiertes Zirkoniumdioxid zugefügt und die Mischung eine weitere Stunde im Attritor mischgenahmen. Die Pulvermischung wird im Vakuum getrocknet und anschließend bei 120°C 2 Stunden lang im Trockenschrank belassen.

[0018] 9,666 g Paraffin und 1,568 g PEG(2)stearylether (PEG; Polycetylenglycol) werden bei 80°C aufgeschmolzen. In diese Wachsmischung werden 100 g der vorbereiteten 60 Pulvermischung eingerührt und für weitere 3 Stunden bei 90°C homogenisiert.

[0019] Die entstehende Masse läßt sich bei 120°C leicht in 65 Silikonformen blasenfrei abformen. Die entformten Grünköringe werden bei 500°C rößfrei entbinden und die so entstandenen Grünköringe bei 1550°C zum fertigen Bauteil dichtgesintert.

Beispiel 2

[0020] Die wie in Beispiel 1 vorbereitete Pulvermischung wird vor der Verarbeitung zur Heißgießmasse vorbehandelt.
 [0021] Dazu werden 285 ml Ethanol mit 15 ml entionisiertem Wasser und 3 ml Essigsäure versetzt und gerührt. Anschließend werden 5,59 g α -Octyltrichoxysilan zugegeben. In die klare Lösung werden 100 g der wie in Beispiel 1 vorbereiteten Pulvermischung eingerührt und 30 Minuten in Suspension gehalten. Anschließend wird das Pulver wiederum im Vakuum getrocknet und bei 120°C für 2 Stunden im Trockenschrank belassen. Es folgt die Weiterverarbeitung zur beißfähigten Formmasse wie in Beispiel 1 beschrieben.

15

Patentansprüche

1. Formmasse bestehend aus
 - a) einer intermetallischen Verbindung und
 - b) einem Wachs.
2. Formmasse nach Anspruch 1 mit einer Oxidkeramik als zusätzlicher Komponente.
3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Zusatz von Li_2O als Sinterhilfe.
4. Formmasse nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei der die intermetallische Verbindung oberflächlich mit einem Silan überzogen ist.
5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit Paraffin als Wachs.
6. Verfahren zur Herstellung eines oxidkeramischen Sinterkörpers, bei dem
 - a) eine homogene Mischung aus einer pulverförmigen intermetallischen Verbindung und einem Wachs hergestellt,
 - b) aus der homogenen Mischung ein Grünkörper geformt,
 - c) der Grünkörper entwachst und
 - d) unter einer oxidierenden Atmosphäre zu einem keramischen Sinterkörper gesintert wird.
7. Verwendung der Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung eines Zahnersatzes.
8. Verwendung der Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung einer Zahnfüllung.

45

50

55

60

65